

**BEST AVAILABLE COPIES**

POWERED BY Dialog

**Dry desulphurisation of flue gas in fluidised bed - contg. sodium, potassium, calcium and/or magnesium oxide, hydroxide and/or carbonate**

**Patent Assignee:** METALLGESELLSCHAFT AG

**Patent Family**

| Patent Number | Kind | Date     | Application Number | Kind | Date     | Week   | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| DE 3235559    | A    | 19840524 | DE 3235559         | A    | 19820925 | 198422 | B    |

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 3235559 A ( 19820925)

**Patent Details**

| Patent     | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|----------|------|----------|--------------|
| DE 3235559 | A    |          | 21   |          |              |

**Abstract:**

DE 3235559 A

Dry removal of SO<sub>x</sub> and opt. other harmful gaseous impurities from flue gas used as fluidising gas is carried out with a circulating fluidised bed of sorbent with Na, K, Ca and/or Mg as cation and oxide, hydroxide and/or carbonate as anion. The gas is cooled so that the mixing temp. of the gas and sorbent is max. 150 (under 90) deg.C. The gas velocity in the fluidised bed reactor is 1-10 m/s and the average suspension density 0.1-100 (0.2-2) kg/cu.m. The sorbent has an average particle size of 1-300 microns and is supplied in an hourly amt. of at least 5 (20-50) times the amt. in the shaft of the reactor.

Pref. the sorbent is introduced in aq. phase, pref. with 5-20 wt.% solids, and the water vapour partial pressure in the reactor is adjusted to correspond to 5-15 (8-12) vol.% water vapour. The circulating fluidised bed operates at Archimedes and Froude values given by the equations; (Pt. of) the sorbent is added to the hot gas stream in the waste heat boiler region. A solid with an average particle size of 100-500 microns, which forms a supporting bed, may also be used.

The process is simple and can use a cheap absorbent.

0/4

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 3989087

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

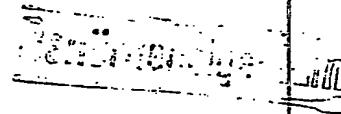
(12) Offenlegungsschluß  
(11) DE 3235559 A1

(51) Int. Cl. 3:  
B01D 53/34

(21) Aktenzeichen: P 32 35 559.9  
(22) Anmeldetag: 25. 9. 82  
(43) Offenlegungstag: 24. 5. 84

(71) Anmelder:  
Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden



(54) Verfahren zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Rauchgas

Bei einem Verfahren zur trockenen Entfernung von Schwefeloxiden und gegebenenfalls anderen gasförmigen Schadstoffen aus Rauchgasen wird mit einer zirkulierenden Wirbelschicht gearbeitet, die als Sorptionsmittel insbesondere Calciumoxid, -hydroxid und/oder -carbonat enthält. Um einen hohen Grad der Entfernung von Schwefeloxiden und ggf. anderen Schadstoffen selbst bei hohen Konzentrationschwankungen bei gleichzeitig geringem regeltechnischem Aufwand zu erzielen, werden die Betriebsbedingungen derart eingestellt, daß die Mischtemperatur von Rauchgas und Sorptionsmittel max. 150°C, die Gasgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor 1 bis 10 m/sec. (angegeben als Leerrohrgeschwindigkeit), die mittlere Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor 0,1 bis 100 kg/m<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,2 bis 2 kg/m<sup>3</sup>, die mittlere Teilchengröße des Sorptionsmittels 1 bis 300 µm und die Menge des stündlichen Sorptionsmittelumlaufs mindestens das 5fache, vorzugsweise das 20 bis 150fache, der im Schacht des Wirbelschichtreaktors befindlichen Sorptionsmittelmenge beträgt.

DE 3235559 A1

BUNDESDRUCKEREI 04. 84 408 021/6  
ORIGINAL INSPECTED

DE 3235559 A1

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur trockenen Entfernung von Schwefeloxiden und gegebenenfalls anderen, gasförmigen Schadstoffen aus als Fluidisierungsgas dienenden Rauchgasen mittels eines in einer zirkulierenden Wirbelschicht geführten Sorptionsmittels mit Natrium, Kalium, Calcium und/oder Magnesium als Kation und Oxid, Hydroxid und/oder Carbonat als Anion, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) durch entsprechende Abkühlung des Rauchgases die Mischtemperatur von Rauchgas und Sorbentsmittel auf max 150 °C,
  - b) die Gasgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor auf 1 bis 10 m/sec (angegeben als Leerrohrgeschwindigkeit),
  - c) die mittlere Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor auf 0,1 bis 100 kg/m<sup>3</sup>,
  - d) die mittlere Teilchengröße des Sorbentsmittels auf 1 bis 300 µm und
  - e) die Menge des stündlichen Sorbentsmittelumlaufs mindestens auf das 5-fache der im Schacht des Wirbelschichtreaktors befindlichen Sorbentsmittelmenge einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sorbentsmittel in wässriger Phase, vorzugsweise mit einem Feststoffanteil von 5 bis 20 Gew.-%, einbringt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man durch eine entsprechende Abkühlung des Rauchgases die Mischtemperatur von Rauchgas und Sorbentsmittel auf einen Wert unterhalb 90 °C einstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die zirkulierende Wirbelschicht hinsichtlich der Zahlen von Archimedes und Froude gemäß den Bedingungen

$$1 \leq 3/4 \cdot Fr^2 \cdot \frac{g}{\rho_k - \rho_g} \leq 100$$

bzw.

$$1 \leq Ar \leq 1000$$

betreibt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die mittlere Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor auf 0,2 bis 2 kg/m<sup>3</sup> einstellt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des stündlich umlaufenden Sorptionsmittels auf das 20- bis 150-fache der im Schacht des Wirbelschichtreaktors befindlichen Sorptionsmittelmenge einstellt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teilstrom beladenen Sorptionsmittels der zirkulierenden Wirbelschicht entnimmt und aktiviert, z.B. durch Mahlen, und erneut in die zirkulierende Wirbelschicht zurückführt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Teil des Sorptionsmittels in den heißen Rauchgasstrom innerhalb des Abhitzekesselbereiches einträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Soption bei gleich-

- 26 -

3

zeitiger Anwesenheit eines ein Stützbett bildenden Feststoffes mit einer mittleren Teilchengröße von 100 bis 500  $\mu\text{m}$  durchführt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampfpartialdruck im Wirbelschichtreaktor entsprechend 5 bis 15, insbesondere 8 bis 12, Vol.-% Wasserdampf einstellt.

METALLGESELLSCHAFT  
Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt/M.

4

24. September 1982  
DROZ/LWU/0905

Prov. Nr. 8900 LC

Verfahren zur Entfernung von Schwefeloxiden aus Rauchgas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur trockenen Entfernung von Schwefeloxiden und gegebenenfalls anderen gasförmigen Schadstoffen aus Rauchgasen mittels eines in einer zirkulierenden Wirbelschicht geführten Sorptionsmittels mit Natrium, Kalium, Calcium und/oder Magnesium als Kation und Oxid, Hydroxid und/oder Carbonat als Anion.

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe fallen Rauchgase an, die - je nach Schwefelgehalt der Ausgangsstoffe - beträchtliche Schwefeloxididgehalte, insbesondere Gehalte an Schwefel-dioxid, aufweisen können. Auch die ständig steigende Zahl von Müllverbrennungsanlagen produziert Abgase, die neben Schwefel-

5115695205

BAD ORIGINAL

schlämmungen von mit den Schadstoffen reagierenden Substanzen eingesetzt werden (Ullmann's Encyklopädie der Techn. Chemie, 3. Auflage, Band 2/2 (1968), Seite 419).

Weitere Verfahren arbeiten nach dem Prinzip der sogenannten trockenen Gaswäsche. Dabei werden die Gase durch eine ruhende Schüttung von mit den Verunreinigungen reagierenden Feststoffen, wie z.B. Aktivkohle oder Braunkohlenkoks, geleitet. Die Rauchgasreinigung kann auch mit Hilfe einer sogenannten Wanderschicht erfolgen, bei der der Feststoff während der Abwärtsbewegung im Reaktor zunehmend beladen und schließlich ausgetragen wird. Eine dem Austrag entsprechende Menge frischen Materials wird dabei dem Reaktor im oberen Bereich aufgegeben (Meier zu Köcker "Beurteilung und Aussichten von Verfahren zur Rauchgasentschwefelung"; V.G.B. Kraftwerkstechnik 53 (1973), Seite 516 ff.).

Bei einem anderen bekannten Verfahren werden beispielsweise Schwefeloxide aus Gasen entfernt, indem man in diese pneumatisch Adsorbentien einträgt, die so erhaltene Gas/Feststoff-Dispersion pneumatisch durch eine Reaktionsstrecke und dann durch eine Verweilzone leitet und danach den Feststoff vom Gas trennt. Nach bestimmten Regeneriermaßnahmen wird letztlich ein Feststoffteilstrom zur Gasreinigung zurückgeführt (US-PS 3 485 014).

Schließlich ist eine Einrichtung zur trockenen Entfernung von Schadstoffen aus Rauchgasen bekannt, die in Abzugsrichtung hinter dem Verbrennungsbereich in einem Kesselbereich mit einer Rauchgastemperatur von 700 bis 900 °C arbeitet. Sie weist ein den Rauchgasquerschnitt vollständig ausfüllendes Wirbelbett und/oder eine zirkulierende Wirbelschicht, die z.B. mit Kalzium- und/oder Magnesiumkarbonat als Absorptionsmittel beaufschlagt ist, auf (DE-OS 30 09 366). Dabei wird der Anströmboden des Wirbelbettes zweckmäßigerweise gekühlt.

Die wesentlichen Nachteile der Naßreinigungsverfahren sind, daß der anfallende Sulfite und Sulfate, gegebenenfalls auch

Chloride und Fluoride enthaltende Schlamm nur schwierig depo-  
nierbar ist und daß die gereinigten Rauchgase erneut aufge-  
heizt werden müssen. Die bekannten Trockenreinigungsverfahren  
mit stationärem oder Wanderbett sind insofern mit Nachteilen  
behaftet, als wegen der Grobkörnigkeit der Absorbentien das  
Bindevermögen für die im Rauchgas enthaltenen Verunreinigungen  
nur sehr unvollkommen ausgenutzt wird und wegen der ver-  
gleichsweise geringen zulässigen Gasgeschwindigkeit sowie der  
großen zu reinigenden Gasmengen beträchtliche Reaktorabmessun-  
gen erforderlich sind.

Die wesentlichen Nachteile des Verfahrens gemäß US-PS  
3 485 014 liegen in dem Erfordernis, eine Aufteilung des zu  
reinigenden Gasstromes sowie eine präzise Dosierung des Ab-  
sorptionsmittels in einer geeigneten, insbesondere verschleiß-  
festen Vorrichtung vornehmen zu müssen. Nachteilig ist auch  
die für eine hinreichende Entfernung der Verunreinigungen un-  
genügend lange Verweilzeit der Gase in der Reaktionsstrecke  
oder aber die sonst erforderliche beträchtliche Bauhöhe.

Die Entfernung von Schadstoffen aus Rauchgasen von 700 bis  
900 °C mittels der Wirbelschichttechnologie bereitet inso-  
fern Schwierigkeiten, als der Rost der Wirbelschicht aus ex-  
trem hitzebeständigem Material ausgeführt oder aber in ver-  
fahrenstechnisch aufwendiger Weise mit einem Kühlsystem ver-  
sehen werden muß. Zudem entzieht das frisch aufgegebene kalte  
Sorptionsmittel dem Rauchgas fühlbare Wärme, die dann für die  
Dampferzeugung nicht mehr zur Verfügung steht. Weiterhin be-  
darf es zusätzlicher Maßnahmen, um die Temperatur der Rauch-  
gase, die beim Austritt aus dem Brennraum üblicherweise heißer  
und beim Austritt aus dem Abhitzekessel üblicherweise kälter  
sind, auf einen Wert im Bereich von 700 bis 900 °C einzu-  
stellen. Es bedarf eines wirtschaftlich praktisch nicht ver-  
tretbaren Um- oder Neubaus bereits bestehender Abhitzesysteme,  
wobei Sonderkonstruktionen erforderlich sind.

Bei einem Spezialproblem, nämlich der Entfernung von Fluorwas-  
serstoff aus Abgasen, insbesondere Abgasen der Aluminiumelek-

trolyse, ist es bekannt, die Fluorwasserstoff enthaltenden Gase als Fluidisierungsgas in einen Wirbelschichtreaktor zu leiten und dabei die Fluidisierungsgasgeschwindigkeit derart einzustellen, daß sich eine über den Wirbelschichtreaktor, einen nachgeschalteten Zyklonabscheider und eine Rückführleitung fließende zirkulierende Wirbelschicht ausbilden kann (DE-OS 20 56 096). Als Feststoffe zur Ausbildung der zirkulierenden Wirbelschicht sind Aluminiumoxid und/oder Natriumaluminat erwähnt, die nach hinreichend hoher Beladung in die Schmelzflußelektrolyse zurückgeführt werden.

Das Wesen des vorgenannten Verfahrens besteht nicht nur in der Reinigung spezieller Abgase, sondern von seiner Zielsetzung her insbesondere auch darin, das im Abgas enthaltene Fluor in einer Form zu gewinnen, die es gestattet, es in die Schmelzflußelektrolyse zurückzuleiten und dadurch den Fluorbedarf zu reduzieren. Bei der Rauchgasreinigung hingegen ist eine Rückgewinnung von Schwefeloxiden in der Regel nicht beabsichtigt. Statt dessen wird das beladene Sorptionsmittel z.B. für Bauzwecke oder als Versatzmaterial genutzt, gegebenenfalls auch verworfen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Gasreinigungsverfahren nicht aufweist, einfach in der Durchführung ist und sich billiger Absorptionsmittel bedienen kann.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man

- a) durch eine entsprechende Abkühlung des Rauchgases die Mischtemperatur von Rauchgas und Sorptionsmittel auf max 150 °C,
- b) die Gasgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor auf 1 bis 10 m/sec (angegeben als Leerrohrgeschwindigkeit),

- c) die mittlere Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor auf 0,1 bis  $100 \text{ kg/m}^3$ ,
- d) die mittlere Teilchengröße des Sorptionsmittels auf 1 bis  $300 \mu\text{m}$  und
- e) die Menge des stündlichen Sorptionsmittelumlaufs mindestens auf das 5-fache der im Schacht des Wirbelschichtreaktors befindlichen Sorptionsmittelmenge einstellt.

Das bei der Erfindung angewendete Prinzip der expandierten Wirbelschicht zeichnet sich dadurch aus, daß - im Unterschied zur "klassischen" Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist - Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und dem darüber befindlichen Staubraum ist nicht vorhanden, statt dessen nimmt innerhalb des Reaktors die Bestoffkonzentration von unten nach oben ab.

Als Sorptionsmittel sind vor allem Calciumoxid und Calciumcarbonat, insbesondere Calciumhydroxid wegen seines besonders hohen Sorptionsvermögens, vorteilhaft.

Die Sorptionsmittel können in fester Form, aber auch in Form von wässrigen Lösungen oder Suspensionen mit einem Festanteil von ca. 5 bis 20 Gew.-% zugeführt werden. Die Einbringung des Sorptionsmittels in wässriger Phase ist bevorzugt, da sie im allgemeinen mit einer verbesserten Sorption verbunden ist.

Das Sorptionsvermögen der Sorptionsmittel steigt mit fallender Mischtemperatur für Rauchgas und Sorptionsmittel. Eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht daher vor, durch eine entsprechende Abkühlung des Rauchgases die Misch-

temperatur von Rauchgas und Sorptionsmittel auf einen Wert unterhalb 90 °C einzustellen.

Sofern die zu reinigenden Rauchgase erhebliche Gehalte an Stickoxiden aufweisen, empfiehlt es sich, zu deren Entfernung an sich bekannte Agentien, wie Alkalihydroxid, -carbonat, -bicarbonat und/oder Zeolith, oder auch Wasserstoffperoxid bzw. Ammoniak zuzusetzen.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, den Wirbelzustand in der Wirbelschicht derart einzustellen, daß sich unter Verwendung der Definition über die Kennzahlen von Froude und Archimedes folgende Bereiche ergeben:

$$1 \leq 3/4 \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} \leq 100$$

bzw.

$$1 \leq Ar \leq 1000$$

wobei

$$Ar = \frac{d_k^3 \cdot g (\rho_k - \rho_g)}{\rho_g \cdot v^2}$$

und

$$Fr^2 = \frac{u^2}{g \cdot d_k}$$

sind.

Hierbei bedeuten:

$u$  die relative Gasgeschwindigkeit in m/sec

$Ar$  die Archimedeszahl

$Fr$  die Froude-Zahl

$\rho_g$  die Dichte des Gases in kg/m<sup>3</sup>

$\rho_k$  die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m<sup>3</sup>

$d_k$  den Durchmesser des kugelförmigen Teil-

- 14 -
- chens in m  
✓ die kinematische Zähigkeit in  $m^2/sec$   
g die Gravitationskonstante in  $m/sec^2$ .

Die Abkühlung der Rauchgase auf die geeignete Temperatur kann grundsätzlich bereits in dem vorhandenen, der Verbrennungsanlage nachgeschalteten Abhitzekessel erfolgen, so daß sie direkt in den Wirbelschichtreaktor eingetragen werden können. Sofern jedoch heißere Rauchgase anfallen, ist eine zusätzliche Abkühlung, z.B. durch Wärmeaustauscher oder Wassereinspritzung, die in den Gasstrom vor den Wirbelschichtreaktor oder besonders in den Wirbelschichtreaktor selbst erfolgen kann, erforderlich.

Die einzustellende Gasgeschwindigkeit sollte in Relation zur mittleren Teilchengröße, bei geringeren Teilchengrößen im unteren Bereich und bei größeren Teilchengrößen im oberen Bereich, liegen.

Die im Wirbelschichtreaktor einzustellende Suspensionsdichte kann in weiten Grenzen variieren. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, Suspensionsdichten im unteren Bereich zu wählen, da dann der Druckverlust beim Durchgang des Rauchgases durch das Wirbelbett besonders niedrig ist. Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht daher vor, die mittlere Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor auf 0,2 bis 2 kg/m<sup>3</sup> einzustellen.

Um eine möglichst hohe Beladung des Sorptionsmittels mit den im Rauchgas enthaltenen Verunreinigungen sowie eine möglichst optimale Feststoff/Gas-Vermischung zu erzielen, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, die Menge des stündlich umlaufenden Sorptionsmittels auf das 20- bis 150-fache der im Schacht des Wirbelschichtreaktors befindlichen Sorptionsmittelmenge einzustellen.

Insbesondere die Sorptionsmittelbeladung lässt sich zusätzlich verbessern, wenn man in Weiterbildung des erfindungsgemäßen

BAD ORIGINAL

Verfahrens beladenes Sorptionsmittel aktiviert, z.B. durch Mahlen und erneut in die zirkulierende Wirbelschicht zurückführt. Beispielsweise wird durch den Mahlvorgang neue zur Sorption befähigte Oberfläche geschaffen.

Das der Entfernung von Schwefeloxiden bzw. anderen Schadstoffen dienende Sorptionsmittel kann an beliebiger Stelle dem aus Wirbelschichtreaktor, Abscheider und Rückführleitung gebildeten Zirkulationssystem aufgegeben werden.

Insbesondere, wenn die Verwendung carbonatischer Sorptionsmittel, wie Kalk und/oder Dolomit beabsichtigt ist, sieht eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, mindestens einen Teil des Sorptionsmittels in den heißen Rauchgasstrom innerhalb des Abhitzekesselbereiches einzutragen. Dies hat den Vorzug, daß durch die fühlbare Wärme des Rauchgases eine mindestens teilweise Kohlendioxidabspaltung erzielt wird, wodurch ein besonders aktives Sorptionsmittel entsteht. Der Bereich des Abhitzekessels, der eine Temperatur von 600-1100 °C aufweist, ist für diesen Zweck besonders geeignet.

Eine weitere Fortbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere für den Fall, daß das Sorptionsmittel eine mittlere Teilchengröße unterhalb 50 um aufweist, besteht darin, die Sorption bei gleichzeitiger Anwesenheit eines ein Stützbett bildenden Feststoffes mit einer mittleren Teilchengröße von 100 bis 500 mm durchzuführen. Hierfür geeignete Materialien sind z.B. Calciumoxid, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Dolomit und/ oder Sand.

Es ist zu berücksichtigen, daß die das Stützbett bildenden Feststoffe nicht notwendig in der Lage sein müssen, Schwefeloxide bzw. andere im Rauchgas vorhandene Verunreinigungen zu binden. Deren Anwesenheit dient im wesentlichen dazu, die Verweilzeit des feinkörnigen Sorptionsmittels innerhalb eines Durchgangs durch den Wirbelschichtreaktor zu erhöhen. Darüber

hinaus ist aufgrund des vergleichsweise groben Kornspektrums des Stützbettmaterials eine beträchtliche Relativbewegung zwischen beiden Feststoffarten vorhanden. Außerdem bewirkt die Anwesenheit eines Stützbettes eine weiterhin verstärkte Feststoff/Gas-Vermischung.

Um das Sorptionsvermögen des Sorptionsmittels zu verbessern, ist es vorteilhaft, den Wasserdampfpartialdruck des Gases im Wirbelschichtreaktor entsprechend 5 bis 15, insbesondere 8 bis 12, Vol.-% Wasserdampf einzustellen. Unter bestimmten Voraussetzungen, z.B. bei der Verbrennung von Braunkohle, können die Rauchgase diese Bedingung bereits erfüllen. Sofern der Wasserdampfpartialdruck darunter liegt, kann er durch Eintrag von Wasser oder Dampf in den genannten Bereich gebracht werden. Als Wasser ist das zur Herstellung der Sorptionsmittelsuspension verwendete zu berücksichtigen.

Der der Rauchgasreinigung dienende Wirbelschichtreaktor kann von rechteckigem, quadratischem oder kreisförmigem Querschnitt sein. Als Gasverteiler kann ein Düsenrost vorgesehen werden. Insbesondere bei großen Reaktorquerschnitten und hohen Gasdurchsätzen ist es jedoch vorteilhaft, den unteren Bereich des Wirbelschichtaktors konisch auszubilden und das Rauchgas durch eine Venturidüse einzutragen. Die letztgenannte Ausbildung ist wegen des besonders niedrigen Druckverlustes und der Unanfälligkeit gegenüber Verschmutzung und Verschleiß von Vorteil.

Der Eintrag des Sorptionsmittels in den Wirbelschichtreaktor erfolgt auf übliche Weise, am zweckmäßigsten über eine oder mehrere Lanzen, z.B. durch pneumatisches Einblasen. Infolge der bei zirkulierenden Wirbelschichten gegebenen guten Quervermischung reicht eine vergleichsweise geringe Zahl von Eintragslanzen.

Die Trockenreinigung kann bei weitgehend beliebigen Drücken, z.B. bis etwa 25 bar, vorgenommen werden. Ein Überdruck wird

insbesondere dann vorzusehen sein, wenn auch der Verbrennungsprozeß unter Überdruck geführt wird. Bei der Sorption unter Druck ist zu berücksichtigen, daß mit steigendem Druck die Gasgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor in Richtung der genannten unteren Geschwindigkeit einzustellen ist. Im allgemeinen wird man jedoch die Rauchgasreinigung bei einem Druck um ca. 1 bar vornehmen.

Die zirkulierende Wirbelschicht kann unter Verwendung eines Wirbelschichtreaktors, eines Zyklonabscheiders und einer in den unteren Bereich des Wirbelschichtreaktors mündenden Rückführleitung gebildet werden. In diesem Fall wird der den Zyklonabscheider verlassende Gasstrom einer Feinreinigung, z.B. mittels eines Elektrofilters, unterworfen.

Besonders zweckmäßig ist es, die Abscheidung des mit den Gasen aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragenen Feststoffes in einem unmittelbar nachgeschalteten Elektrofilter vorzunehmen. Hierdurch wird der Druckverlust des Gases zusätzlich verringert. Die Verwendung eines mehrfeldrigen Elektrofilters gibt zudem die Möglichkeit, die mit den Gasen ausgetragenen Feststoffe nach der Korngröße zu fraktionieren und beispielsweise den Feinanteil mit entsprechend hoher Beladung auszuschleusen und die gröbere oder die größeren Fraktionen – gegebenenfalls nach Reaktivierung – zur Ausbildung der zirkulierenden Wirbelschicht in den Wirbelschichtreaktor zurückzuführen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das gesamte Rauchgas eines Verbrennungsprozesses gereinigt werden. In Abhängigkeit von den jeweiligen behördlichen Auflagen ist es auch möglich, einen Teilstrom des Rauchgases zu reinigen und diesen anschließend – mit dem nichtgereinigten Teilstrom vermischt – in den Kamin zu führen. Schließlich kann die Trockenreinigung auch in Kombination mit Naßreinigungsverfahren oder Sprühabsorptionsverfahren durchgeführt werden. Diese Parallelschaltung hat den Vorteil, daß die bei Naßreinigungsverfahren praktisch unerlässliche Wiederaufheizung der gereinigten Gase

zur Vermeidung einer Taupunktunterschreitung oder einer Kaminfahne unterbleiben kann.

Rauchgase im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Abgase aus Feuerungsanlagen auf Basis fossiler Brennstoffe, aus Müllverbrennungsanlagen, aus Anlagen zur Schlammverbrennung und dergl., die jeweils mit Sauerstoffüberschuß oder stöchiometrischem Sauerstoffangebot betrieben werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind, daß es ohne oder nur unbedeutende Veränderung der bestehenden Wärmeaustauscherteile hinter bestehende Verbrennungsanlagen geschaltet werden kann, daß es im Bedarfsfall mit jeder anderen Form der Gasreinigung kombiniert werden kann, daß der Gasreinigung folgende Gasbehandlungen entfallen können und daß - auf die Einheit der Fläche des Wirbelschichtreaktors bezogen - sehr hohe Rauchgasdurchsätze möglich sind. Infolge der hohen in der zirkulierenden Wirbelschicht umlaufenden Sorptionsmittelmenge, die eine beträchtliche Pufferwirkung ausübt, ist das Verfahren geeignet, selbst bei starken Schwankungen im Schwefeldioxidgehalt des Rauchgases ohne großen regeltechnischen Aufwand eine sichere Gasreinigung herbeizuführen.

Weiterhin werden durch das erfindungsgemäße Verfahren neben Schwefeloxiden andere gasförmige Schadstoffe, insbesondere NO<sub>x</sub>, Chlor- und/oder Fluorwasserstoff sowie Aerosole, z.B. in Form von Schwermetallverbindungen, in hohem Maße gebunden.

Schließlich liegt ein entscheidender Vorteil der Erfindung darin, daß von der Zirkulation des Sorptionsmittels über Wirbelschichtreaktor, Abscheider und Rückführleitung auch die mit dem Rauchgas herangeführten Feststoffe erfaßt werden, so daß deren im allgemeinen vorhandenen Fähigkeit, Schwefeloxide und andere gasförmige oder aerosolartige Schadstoffe zu binden, zusätzlich genutzt wird.

Die Erfindung wird anhand der Figuren und Beispiele näher und beispielsweise beschrieben.

BAD ORIGINAL

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung der zirkulierenden Wirbelschicht:

die Fig. 2 bis 4 veranschaulichen verschiedene Möglichkeiten der Schaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das zu reinigende Rauchgas wird über das konisch ausgebildete und mit einer Venturidüse versehene Unterteil 1 in den Wirbelschichtreaktor 2 eingetragen. Über Leitung 3 und gegebenenfalls 4 wird Sorptionsmittel bzw. stützbettbildender Feststoff zugeführt. Die gebildete Feststoff/Gas-Suspension verlässt den Wirbelschichtreaktor 2 über Leitung 4 und gelangt in das zweifelderige Elektrofilter 5, in dem der Feststoff abgeschieden wird. Die Grobfraktion sammelt sich im Staubbunker 6 und wird über Leitung 7 in den Wirbelschichtreaktor 2 zurückgeführt.

Die im Staubbunker 8 anfallende Feinfraktion wird über Leitung 9 ausgetragen. Das gereinigte Rauchgas gelangt über Leitung 10 zum Kamin.

Fig. 2 zeigt die Trockenreinigung des gesamten aus der Kesselanlage K austretenden Rauchgasstromes. Das Rauchgas kann im Bedarfsfall zunächst durch ein Filter F1 zur Abscheidung von Staub geführt werden. Es gelangt dann in die Trockenreinigung TR, die mit einem unmittelbar nachgeschalteten Elektrofilter F2 arbeitet. Trockenreinigung TR und Elektrofilter F2 entsprechen der Darstellung in Figur 1. Weiterhin ist eine Vorrichtung RA zur Reaktivierung des im Elektrofilter F2 abgeschiedenen Sorptionsmittels angedeutet. Es sind der Austrag des im vorgeschalteten Elektrofilter abgeschiedenen verunreinigten Materials mit VM, der Eintrag von frischem Sorptionsmittel mit SRM und der Austrag von beladenem Sorptionsmittel mit BSM bezeichnet.

Fig. 3 veranschaulicht die Trockenreinigung eines Teilstromes des Rauchgases. Neben den Vorrichtungsteilen gemäß Fig. 2 ist

eine By-pass-Leitung L vorgesehen, mit der ein mehr oder minder großer Teilstrom um die Trockenreinigung herumgeführt wird. Das Elektrofilter F1 kann den gesamten Rauchgasstrom reinigen, anderenfalls muß ein Elektrofilter in die Leitung L installiert werden.

Fig. 4 stellt eine kombinierte Trocken- und Naßreinigung dar. Hierbei wird der Rauchgasstrom teils über die Trockenreinigung gemäß TR und F2 und teils über die Naßreinigung gemäß NR geführt. Auch hier sind Möglichkeiten einer Reaktivierung mit RA angedeutet. Dabei kann das reaktivierte Sorptionsmittel sowohl der Trockenreinigung TR als auch der Naßreinigung NR zugeführt werden. Durch die unterbrochene Leitung L ist angezeigt, daß auch bei dieser Ausgestaltung eine By-pass-Führung von Rauchgas vorgenommen werden kann.

#### Beispiel 1

Zu reinigen war ein Rauchgas einer Steinkohlefeuerung, das in einer Menge von 160 000  $\text{m}^3/\text{h}$  (im Normzustand) anfiel. Das Abgas enthielt (bezogen auf den Normzustand)

2500 mg/ $\text{m}^3$   $\text{SO}_2$ ,  
200 mg/ $\text{m}^3$  HCl und  
3000 mg/ $\text{m}^3$  Asche

Der zum Einsatz kommende Wirbelschichtreaktor hatte im zylindrischen Bereich einen Durchmesser von 3,5 m und eine Höhe von 14 m.

Das Rauchgas wurde über die venturimäßig ausgestaltete Vorrichtung 1 dem Wirbelschichtreaktor 2 zugeführt. Über Leitung 3 wurde Quarzsand mit einer mittleren Teilchengröße von 200  $\mu\text{m}$  in einer Menge von 0,5 kg/h und über Leitung 4 Calciumhydroxid mit einer mittleren Teilchengröße von 5  $\mu\text{m}$  in einer Menge von 444 kg/h zudosiert.

- 14 -  
17

Die Gasgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor 2 betrug 6 m/sec (angegeben als Leerrohrgeschwindigkeit), die mittlere Suspensionsdichte ca.  $0,4 \text{ kg/m}^3$ , die Mischtemperatur von Rauchgas und in der zirkulierenden Wirbelschicht befindlichem Feststoff  $65^\circ\text{C}$ .

Die am Kopf des Wirbelschichtreaktors 2 über Leitung 4 austretende Feststoff/Gas-Suspension, die eine Suspensionsdichte von  $400 \text{ g/m}^3$  (im Normzustand) besaß, gelangte dann in das zweifeldrige Elektrofilter 5. Im Staubbunker 6 fielen stündlich 62,82 t Feststoff, die komplett über Leitung 7 in den unteren Bereich des Wirbelschichtreaktors 2 zurückgeführt wurden, an. Über den Staubbunker 8 erfolgte der Austrag von stündlich insgesamt 1180 kg Feststoff. Dieser bestand im wesentlichen aus einem Gemisch von Calciumchlorid, Calciumsulfat sowie unumgesetztem Calciumhydroxid.

Das über Leitung 10 abgeführte Abgas enthielt - auf den Nor-zustand bezogen -

$625 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ ,  
 $< 10 \text{ mg/m}^3 \text{ HCl}$  und  
 $20 \text{ mg/m}^3 \text{ Staub}$

Das heißt, bei einem auf dem  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rauchgas bezogenen stöchiometrischen Angebot von Calciumhydroxid (bezogen auf Schwefeloxid) von 1:1 war der Grad der Schwefeldioxid-Entfernung 75 %.

Wurde das Angebot von Calciumhydroxid verdoppelt, d.h. wurden 888 kg/h über Leitung 4 aufgegeben, wurde ein Abgas erhalten, das

$100 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ ,  
 $< 10 \text{ mg/m}^3 \text{ HCl}$  und  
 $20 \text{ mg/m}^3 \text{ Staub}$

enthielt. Der Grad der Schwefeldioxid-Entfernung lag bei 96 %. Der Gehalt an HCl war in beiden Versuchskampagnen praktisch nicht mehr erfassbar. In diesem Fall war der Feststoffanfall im Staubbunker 6 62,37 t/h und der im Staubbunker 8 1630 kg/h.

### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde dahingehend geändert, daß über Leitung 4 das Calciumhydroxid in Form einer wässrigen Suspension mit einem Feststoffanteil von 15 Gew.-% aufgegeben wurde. Hierdurch veränderten sich die Gasgeschwindigkeit und die mittlere Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor nur unwesentlich. Die Mischtemperatur von Rauchgas und in der zirkulierenden Wirbelschicht befindlichem Feststoff war 80 °C.

Bei einer Calciumhydroxid-Dosierung entsprechend einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 fiel ein Abgas mit - auf den Normzustand bezogen -

625 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>,  
< 10 mg/m<sup>3</sup> HCl und  
20 mg/m<sup>3</sup> Staub

bei einer Dosierung entsprechend einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 mit

175 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>,  
< 10 mg/m<sup>3</sup> HCl und  
20 mg/m<sup>3</sup> Staub

an. Der Grad der Schwefeldioxid-Entfernung lag damit bei 75 % bzw. bei 93 %. Der Gehalt an HCl war in beiden Fällen analytisch nicht mehr erfassbar. Die Feststoffbilanzen waren im wesentlichen unverändert.

BAD ORIGINAL

<sup>19</sup>  
Leerseite

mer:  
Cl.3:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

32 35 559  
B 01 D 53/34  
25. September 1982  
24. Mai 1984

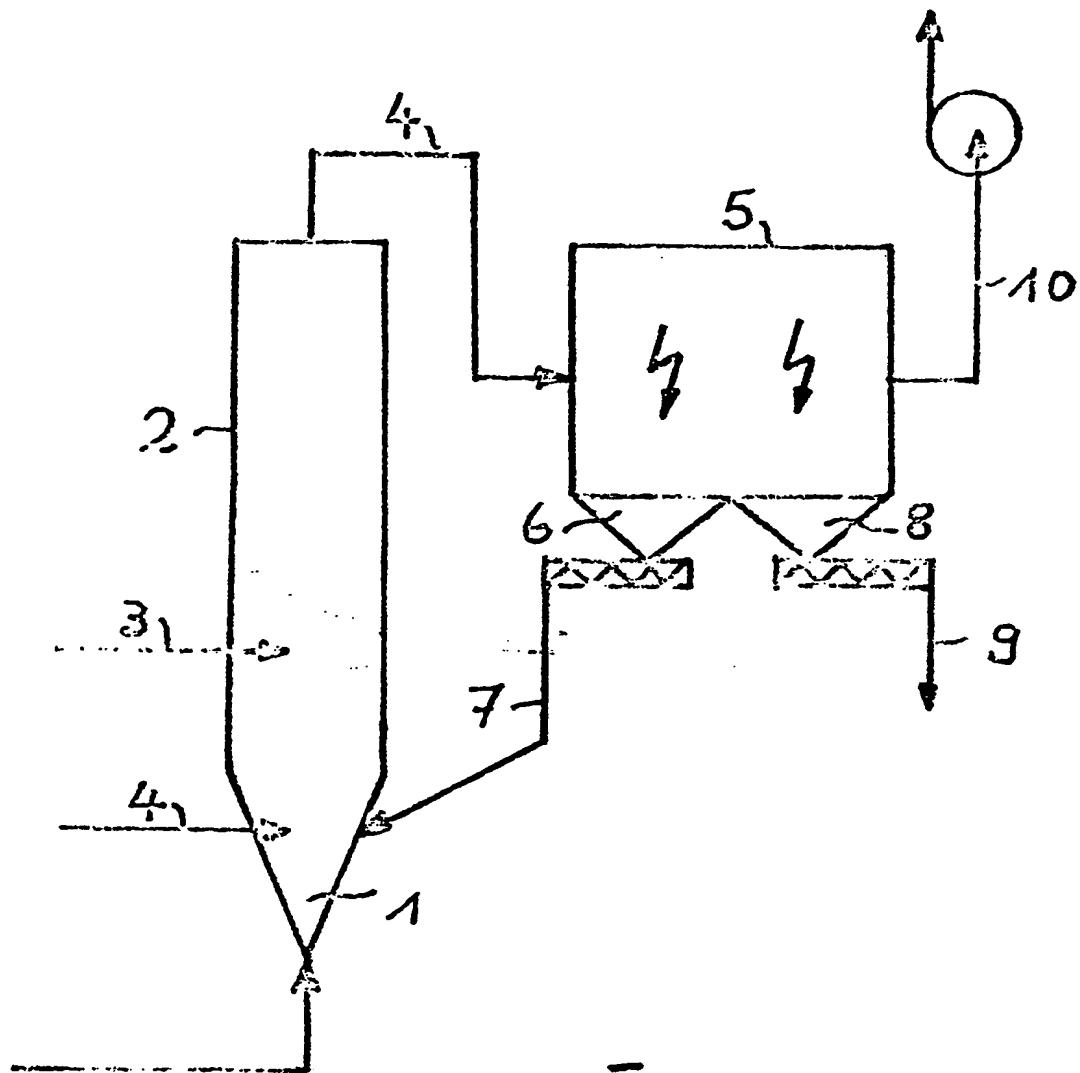
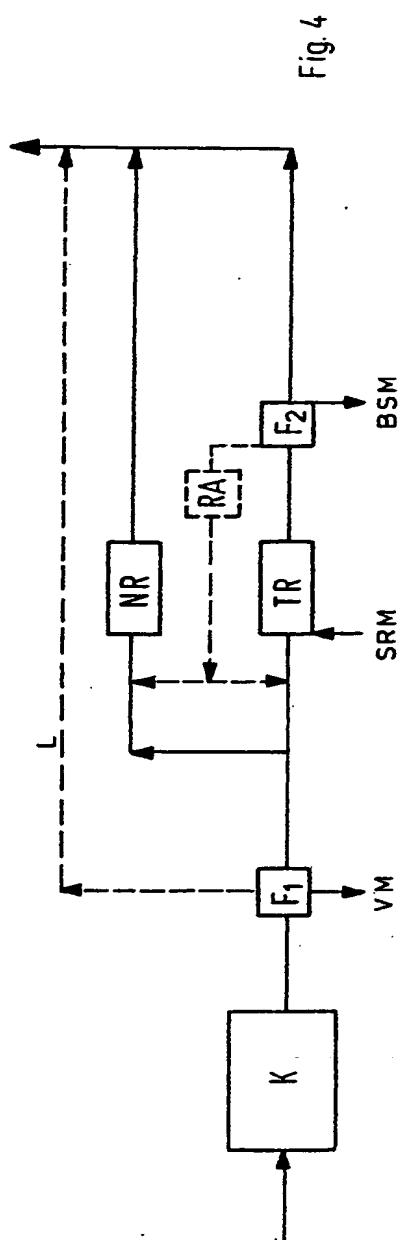
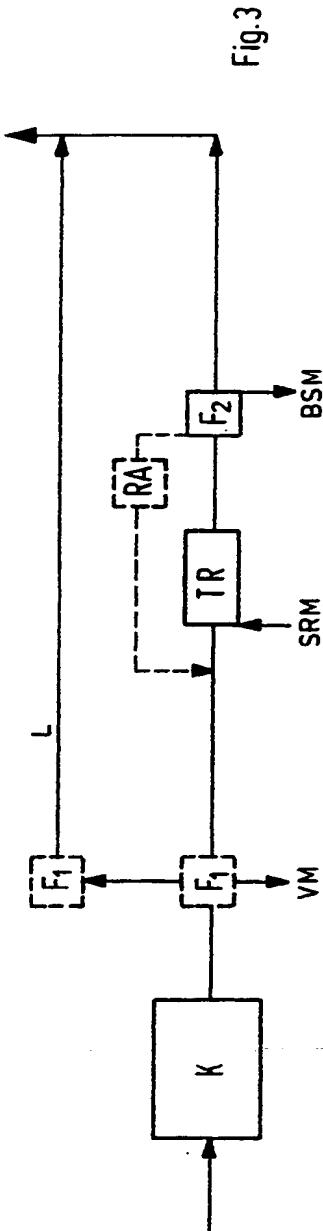
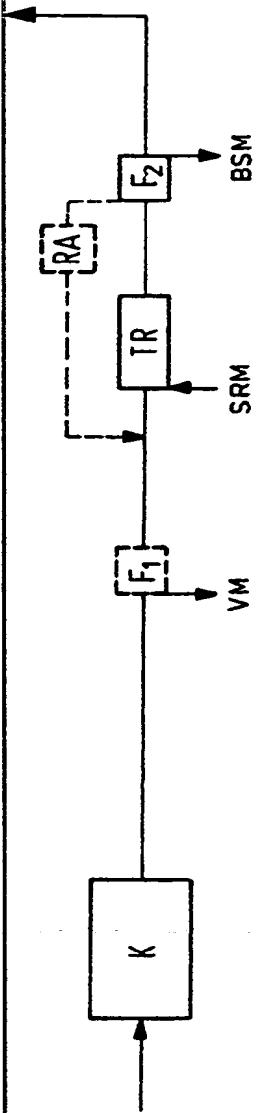


Fig. 1



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.  
As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**